

特許協力条約

PCT

特許性に関する国際予備報告（特許協力条約第二章）

（法第 12 条、法施行規則第 56 条）

〔PCT36 条及び PCT 規則 70〕



出願人又は代理人 の書類記号 NOPCT-40	今後の手続きについては、様式 PCT/IPEA/416 を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP2005/001808	国際出願日 (日.月.年) 08.02.2005	優先日 (日.月.年) 26.02.2004
国際特許分類 (IPC) Int.Cl. B32B5/18(2006.01), B60R13/02(2006.01), D06M11/72(2006.01), D06M13/292(2006.01), D06M15/41(2006.01), D06M15/423(2006.01), D06M23/12(2006.01)		
出願人 (氏名又は名称) 名古屋油化株式会社		

<p>1. この報告書は、PCT35 条に基づきこの国際予備審査機関で作成された国際予備審査報告である。 法施行規則第 57 条 (PCT36 条) の規定に従い送付する。</p> <p>2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で <u>3</u> ページからなる。</p> <p>3. この報告には次の附属物件も添付されている。</p> <p>a. <input checked="" type="checkbox"/> 附属書類は全部で <u>30</u> ページである。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 補正されて、この報告の基礎とされた及び／又はこの国際予備審査機関が認めた訂正を含む明細書、請求の範囲及び／又は図面の用紙 (PCT 規則 70.16 及び実施細則第 607 号参照)</p> <p><input type="checkbox"/> 第 I 欄 4. 及び補充欄に示したように、出願時における国際出願の開示の範囲を超えた補正を含むものとこの国際予備審査機関が認定した差替え用紙</p> <p>b. <input type="checkbox"/> 電子媒体は全部で _____ (電子媒体の種類、数を示す)。 配列表に関する補充欄に示すように、電子形式による配列表又は配列表に関連するテーブルを含む。 (実施細則第 802 号参照)</p>	
<p>4. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 第 I 欄 国際予備審査報告の基礎</p> <p><input type="checkbox"/> 第 II 欄 優先権</p> <p><input type="checkbox"/> 第 III 欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成</p> <p><input type="checkbox"/> 第 IV 欄 発明の単一性の欠如</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 第 V 欄 PCT35 条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明</p> <p><input type="checkbox"/> 第 VI 欄 ある種の引用文献</p> <p><input type="checkbox"/> 第 VII 欄 国際出願の不備</p> <p><input type="checkbox"/> 第 VIII 欄 国際出願に対する意見</p>	

国際予備審査の請求書を受理した日 26.09.2005	国際予備審査報告を作成した日 28.02.2006		
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号	特許庁審査官 (権限のある職員) 穴吹 智子	4S	3233
電話番号 03-3581-1101 内線 3474			

様式 PCT/IPEA/409 (表紙) (2005 年 4 月)

第 I 欄 報告の基礎

1. 言語に関し、この予備審査報告は以下のものを基礎とした。

- ☒ 出願時の言語による国際出願
- ☐ 出願時の言語から次の目的のための言語である _____ 語に翻訳された、この国際出願の翻訳文
- ☐ 国際調査 (PCT規則12.3(a)及び23.1(b))
- ☐ 国際公開 (PCT規則12.4(a))
- ☐ 国際予備審査 (PCT規則55.2(a)又は55.3(a))

2. この報告は下記の出願書類を基礎とした。(法第6条 (PCT14条)の規定に基づく命令に応答するために提出された差替え用紙は、この報告において「出願時」とし、この報告に添付していない。)

☐ 出願時の国際出願書類

☒ 明細書

第 4, 7, 9, 10, 12, 15, 22, 23 _____ ページ、出願時に提出されたもの

第 1-3, 5, 6, 8, 11, 13, 14, 16-21, 24-36 _____ ページ*, 26. 09. 2005 付けで国際予備審査機関が受理したもの

第 _____ ページ*, _____ 付けで国際予備審査機関が受理したもの

☒ 請求の範囲

第 17, 22, 23 _____ 項、出願時に提出されたもの

第 _____ 項*, PCT 19 条の規定に基づき補正されたもの

第 1-3, 5, 6, 16, 18-21 _____ 項*, 26. 09. 2005 付けで国際予備審査機関が受理したもの

第 _____ 項*, _____ 付けで国際予備審査機関が受理したもの

☒ 図面

第 1 ~~ページ~~/図、出願時に提出されたもの

第 _____ ページ/図*, _____ 付けで国際予備審査機関が受理したもの

第 _____ ページ/図*, _____ 付けで国際予備審査機関が受理したもの

☐ 配列表又は関連するテーブル

配列表に関する補充欄を参照すること。

3. ☒ 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 _____ ページ

☒ 請求の範囲 第 4, 7-15 _____ 項

☐ 図面 第 _____ ページ/図

☐ 配列表 (具体的に記載すること) _____

☐ 配列表に関連するテーブル (具体的に記載すること) _____

4. ☐ この報告は、補充欄に示したように、この報告に添付されかつ以下に示した補正が出願時における開示の範囲を超えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則 70.2(c))

☐ 明細書 第 _____ ページ

☐ 請求の範囲 第 _____ 項

☐ 図面 第 _____ ページ/図

☐ 配列表 (具体的に記載すること) _____

☐ 配列表に関連するテーブル (具体的に記載すること) _____

* 4. に該当する場合、その用紙に "superseded" と記入されることがある。

第V欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲 1-3, 5, 6, 16-23	有
	請求の範囲	無
進歩性 (IS)	請求の範囲	有
	請求の範囲 1-3, 5, 6, 16-23	無
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲 1-3, 5, 6, 16-23	有
	請求の範囲	無

2. 文献及び説明 (PCT規則 70.7)

文献1: JP 11-323015 A
 文献2: JP 2000-327797 A

・請求の範囲 1-3, 5, 6, 16-23

請求の範囲 1-3, 5, 6, 16-23に係る発明は、国際調査報告で引用された文献1, 2より進歩性を有しない。

文献1には、マイクロカプセルに包含された難燃剤と熱可塑性樹脂とで構成されている難燃性樹脂組成物によって被覆されている繊維布帛が記載されている（請求項1, 10）。また、該布帛として不織布が例示されている（【0031】）。

文献1には、不織布のバインダーについては記載されていないが、不織布の樹脂バインダーとして本願請求の範囲1に記載のフェノール樹脂は公知のものである（文献2の請求項1、【0018】、【0019】、実施例7, 8）ことから、文献1に記載の布帛として不織布を採用した際、そのバインダーとして本願請求の範囲1-3に記載のフェノール樹脂を採用することに、当業者が格別な創意工夫を要したとは認められない。

そして、本願の発明の詳細な説明の実施例1, 2・比較例1, 3を参酌するに、多少の効果の違いがある例も示されているが、特に、フィルムの厚さ200 μ mの各例は、難燃性、吸音率、通気抵抗、接着力の効果において差異がない。したがって、前記実施例・比較例が示す効果を全体的に考慮すると、本願請求の範囲1に係る発明において、バインダーとして本願請求の範囲1-3に記載のフェノール樹脂を採用することによって格別な効果が得られたとも認められない。

好ましい効果を得るために、前記難燃剤の付与量を設定することは当業者が適宜なし得ることである。

文献1の繊維基材として、公知である本願請求の範囲5, 6の基材を単に採用することも当業者にとって格別困難なことではない。

文献1の難燃剤カプセルを付着させた繊維材料を、難燃性が求められることが知られている自動車用材料に単に採用し、請求の範囲16, 23に係る発明とすることは当業者にとって格別困難なことではない。また、自動車用材料において、請求の範囲18-21の積層構造のものは周知であり、これらの積層構造とすることも格別困難なことではない。さらに、好ましい効果を得るために、該積層構造の通気抵抗を設定し、本願請求の範囲17, 22に記載の範囲とすることも当業者が適宜なし得ることである。

明 細 書

難燃性繊維シート、その成形物および自動車用難燃性吸音材料
技術分野

- [0001] 本発明は、自動車や建築物の難燃性吸音材料等に使用される難燃性繊維シート、難燃性合成樹脂発泡体シートその成形物、および自動車用難燃性吸音材料に関するものである。

背景技術

- [0002] 従来、この種の繊維シートとしては、繊維のウェブシートをニードルパンチングによって絡合したニードル不織布あるいはニードルフェルト、繊維のウェブを合成樹脂によって結着した樹脂不織布あるいは樹脂フェルト、繊維の編織物等が提供されている（例えば特許文献 1，2 参照）。

- [0003] 【特許文献 1】 特開平 11-61616 号公報

【特許文献 2】 特開平 8-39596 号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0004] この種の繊維シートには吸音性や断熱性と共に難燃性が要求される。従来該繊維シートに難燃性を付与するには、該繊維にテトラクロロフタル酸、テトラブロモフタル酸、テトラブロモビスフェノール A、三酸化アンチモン、塩化パラフィン、燐酸アンモニウム、ポリ燐酸アンモニウム、燐酸 2 グアニジン等の難燃剤を含有させるか、あるいは繊維シートに上記難燃剤を含浸させていた（例えば特許文献 3～5 参照）。

【特許文献 3】 特開平 7-126913 号公報

【特許文献 4】 特開平 8-27618 号公報

【特許文献 5】 特開平 8-260245 号公報

しかし上記難燃剤含有繊維は非常に高価であり、また難燃剤を含有させることによって繊維の強度、耐候性等が劣化するし、繊維シートに該難燃剤を含有させた場合には、該繊維シートの通気性が該難燃剤によって阻害されて吸音性に悪影響が及ぼされたり、樹脂溶液を含浸させる際には該難燃剤が離脱したりするおそれがある。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明は上記従来課題を解決するための手段として、スルホメチル化および／またはスルフィメチル化されているフェノール系樹脂を繊維に対して5～200質量％添加されている繊維シートに難燃剤を合成樹脂被膜で被覆した難燃剤カプセルを付着せしめたことを特徴とする難燃性繊維シートを提供するものである。該難燃剤カプセルは繊維に対して5～80質量％添加されていることが望ましい。該難燃剤は水溶性であり、該合成樹脂被膜は水不溶性であることが望ましい。

該難燃性繊維シートは繊維であることが望ましい。また該繊維は中空繊維であるかまたは中空繊維が混合されていることが望ましく、該繊維には融点180℃以下の低融点繊維が混合されていることが望ましい。

また本発明は上記繊維シートを所定形状に成形した成形物を提供するものである。該成形物の通気抵抗が $0.1 \sim 100 \text{ kPa} \cdot \text{s/m}$ であることが望ましい。

また更に、本発明は、上記難燃性繊維シートの片面または両面に他の多孔質材料シートを積層した積層物を提供するものである。

また更に、本発明は、該難燃性繊維シートの片面または両面に厚さ $10 \sim 200 \mu\text{m}$ の熱可塑性プラスチックフィルムを介して他の多孔質材料シートを積層した積層物、また更に、本発明は、難燃性繊維シートの片面または両面にホットメルト接着剤粉末を $1 \sim 100 \text{ g/m}^2$ の割合で散布し、該ホットメルト接着剤粉末散布層を介して他の多孔質材料シートを積層した積層物を提供する。

また更に本発明は、上記積層物を所定形状に成形した成形物を提供する。該成形物の通気抵抗は $0.1 \sim 100 \text{ kPa} \cdot \text{s/m}$ であることが望ましい。また更に本発明は、上記成形物からなる自動車用難燃性吸音材料を提供するもので

ある。

発明の効果

- [0006] [作用] 本発明の難燃性繊維シートは高温に曝されると付着している難燃剤カプセルが発泡して被膜が破れて難燃剤が露出し、該難燃性繊維シートに自己消火性を付与する。該難燃剤カプセルは粒子状で難燃性繊維シートに付着しているから該難燃性繊維シートの通気性を阻害しない。該難燃性繊維シートの場合、該繊維は中空繊維であるかまたは中空繊維が混合されていると、繊維シートの剛性が向上する。更に該繊維には融点 180℃以下の低融点繊維が混合されているか、または繊維が合成樹脂バインダーによって結着されていると、該繊維シートの剛性が向上し、そして該繊維シートは成形性を獲得する。通常合成樹脂バインダーとしてのスルホメチル化またはスルフィメチル化されているフェノール系樹脂は引火性のない低毒性の取扱い容易な水溶液として提供され、該水溶液は該難燃性繊維シートに含浸されるが、該難燃剤カプセルの合成樹脂被膜が水不溶性であると、該水溶液に該被膜が溶解せず、カプセルが破損しない。水溶液には水溶性樹脂が溶解されていると、該難燃性多孔質材料シートに対する難燃剤カプセルの付着力が向上し、また該水溶性樹脂は離型剤にもなり、難燃性多孔質材料シートをプレス成形した場合、成形物の型離れ性を向上させる。
- [0007] [効果] 本発明の難燃性繊維シートは高い難燃性を有し、同時に良好な吸音性を示す。本発明を以下に詳細に説明する。

図面の簡単な説明

- [0008] [図 1] 通気抵抗の測定原理の説明図
発明を実施するための最良の形態

[0009]

- [0010] [繊維] 本発明の繊維シートにおいて使用される繊維としては、例えば、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アクリル繊維、ウレタン繊維、ポリ塩化ビニル繊維、ポリ塩化ビニリデン繊維

リアミド繊維、ポリアミド共重合体繊維、あるいは融点180℃以上の通常繊維を芯として上記低融点繊維を鞘とした芯-鞘型複合繊維等がある。これらの低融点繊維は、単独あるいは2種以上組合わせて使用される。

該低融点繊維の繊度は、0.1 d t e x ~ 6 0 d t e x の範囲である。

上記低融点繊維は通常上記繊維に1~50質量%混合される。

- [0013] [繊維シート] 本発明の繊維シートは、通常不織布あるいは編織物として提供される。不織布としてはニードルパンチ不織布、後記する合成樹脂バインダーを使用した樹脂不織布、上記低融点繊維単独あるいは上記低融点繊維を通常繊維に混合した混合繊維のウェブあるいはニードルパンチ不織布を加熱処理して繊維相互を融着させた融着不織布等がある。

[0014]

- [0015] [難燃剤カプセル] 本発明の難燃剤カプセルは、難燃剤粉末を合成樹脂被膜で被覆したものである。上記難燃剤としては、例えば燐酸アンモニウム、ポリ燐酸アンモニウム、スルファミン酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、ケイ酸アンモニウム、臭化アンモニウム、塩化アンモニウム等のアンモニウム塩、燐酸エステル類、スルファミン酸グアニジン、メチロールスルファミン酸グアニジン、硫酸グアニジン、燐酸1グアニジン、燐酸2グアニジン、メチロール燐酸グアニジン、燐酸エステルグアニジン塩、燐酸エステルジメチロールグアニジン、臭化水素酸グアニジン、テトラブロムフタル酸グアニジン、塩酸グアニジン、メチロール塩酸グアニジン、テトラホウ酸グアニジン等のグアニジン塩類、ホウ砂、水ガラス、錫酸ソーダ、タングステン酸ソーダ等の金属塩類が例示される。上記難燃剤としては、燃焼時に有害なハロゲン含有ガスが発生しない化合

物、例えば燐酸アンモニウム、ポリ燐酸アンモニウム、スルファミン酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、ケイ酸アンモニウム等のハロゲンを含まない化合物を選択することが望ましい。

- [0016] 上記合成樹脂被膜に使用される合成樹脂としては、例えばポリスチレン樹脂、ポリメタクリル樹脂、スチレン-アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂等の熱可塑性樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂が例示され、水不溶性の合成樹脂を選択することが望ましい。
- [0017] 上記難燃剤を上記合成樹脂によって被覆するには、例えば界面重合法、インサイチュー重合法、コアセルベーション法、液中乾燥法、融解分散冷却法、気中懸濁被覆法、噴霧乾燥法、高速気流中衝撃法等が適用される。
上記難燃剤カプセルの粒子径は通常0.5～60 μm 、望ましくは5～40 μm に設定される。
- [0018] 上記難燃剤カプセルとしては、ポリ燐酸アンモニウム系難燃剤カプセルとして TERRAJU C-60, C-70, C-80 (いずれも商品名: BUDE NHEIM IBERICA社製)、燐・窒素化合物系難燃剤カプセルとして ノネンB984-5 (商品名: 丸菱油化工業株式会社製)、ポリ燐酸アンモニウム系難燃剤カプセルとしてエクソリットAP462 (クラリアントジャパン社製) 等が市販されている。
- [0019] [熱膨張性粒体] 本発明の使用においては、該難燃性繊維シートに熱膨張性粒体を添加してもよい。該熱膨張性粒体としては、例えば低軟化点を有する熱可塑性樹脂と低沸点溶剤とからなる。低軟化点を有する熱可塑性樹脂としては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、i s o-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、i s o-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、i s o-プロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、i s o-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、ステアシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート等の脂肪族または環式アクリレートおよび/またはメタクリレー

性樹脂のシェル中に上記低沸点溶剤を充填したマイクロカプセル等からなる。
該粒体の径は通常0.5～1000 μm である。

更に本発明に使用する熱膨張性粒体としては、ひる石、パーライト、シラスバルーンのような熱膨張性無機粒体がある。

[0020] [合成樹脂バインダー] 本発明の繊維シートには、合成樹脂バインダーが塗布あるいは含浸される。

上記樹脂不織布には合成樹脂バインダーが使用されるが、上記ニードルパンチ不織布、融着不織布、編織物等の他の繊維シートにも合成樹脂バインダーを塗布または含浸してもよい。

[0021] 本発明で使用する合成樹脂バインダーとしては、フェノール系樹脂である。以下、本発明で使用するフェノール系樹脂について説明する。〔フェノール系樹脂〕フェノール系樹脂は、フェノール系化合物とアルデヒドおよび／またはアルデヒド供与体とを縮合させることによって得られる。該フェノール系樹脂は、水溶性を付与するためにスルホメチル化および／またはスルフィメチル化される。本発明の

ベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、アクロレイン、フェニルアセトアルデヒド、*o*-トルアルデヒド、サリチルアルデヒド等が例示され、アルデヒド供与体としては例えばパラホルムアルデヒド、トリオキサン、ヘキサメチレンテトラミン、テトラオキシメチレン等が例示される。

[0027] 上記したように水溶性フェノール系樹脂の安定性を改良するために、上記フェノール系樹脂をスルホメチル化および／またはスルフィメチル化する。

[0028] (スルホメチル化剤) 水溶性フェノール系樹脂の安定性を改良するために使用できるスルホメチル化剤としては、例えば、亜硫酸、重亜硫酸またはメタ重亜硫酸と、アルカリ金属またはトリメチルアミンやベンジルトリメチルアンモニウム等の第四級アミンもしくは第四級アンモニウムとを反応させて得られる水溶性亜硫酸塩や、これらの水溶性亜硫酸塩とアルデヒドとの反応によって得られるアルデヒド付加物が例示される。

該アルデヒド付加物とは、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、クロラール、フルフラール、グリオキサール、*n*-ブチルアルデヒド、カプロアルデヒド、アリルアルデヒド、ベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、アクロレイン、フェニルアセトアルデヒド、*o*-トルアルデヒド、サリチルアルデヒド等のアルデヒドと、上記水溶性亜硫酸塩とが付加反応したものであり、例えばホルムアルデヒドと亜硫酸塩からなるアルデヒド付加物は、ヒドロキシメタンスルホン酸塩である。

[0029] (スルフィメチル化剤) 水溶性フェノール系樹脂の安定性を改良するために使用できるスルフィメチル化剤としては、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシラート（ロンガリット）、ベンズアルデヒドナトリウムスルホキシラート等の脂肪族、芳香族アルデヒドのアルカリ金属スルホキシラート類、ナトリウムハイドロサルファイト、マグネシウムハイドロサルファイト等のアルカリ金属、アルカリ土類金属のハイドロサルファイト（亜ジチオン酸塩）類、ヒドロキシメタンスルフィン酸塩等のヒドロキシアルカンスルフィン酸塩等が例示される。

[0030] 上記フェノール系樹脂の製造の際、必要に応じて、例えば塩酸、硫酸、オルトリン酸、ホウ酸、蔞酸、蟻酸、酢酸、酪酸、ベンゼンスルホン酸、フェノールスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、ナフタリナー α -スルホン酸、ナフタリナー β -スルホン酸等の無機または有機酸、蔞酸ジメチルエステル等の有機酸のエステル類、マレイン酸無水

の安定性が良く、多孔質材料シートを長期間保存しても成形性を喪失しない。また更にアルキルレゾルシンはアルデヒドとの反応性が高く、遊離アルデヒドを捕捉して反応するので、樹脂中の遊離アルデヒド量が少なくなる等の利点も有する。 上記フェノール-アルキルレゾルシン共縮合物の望ましい製造方法は、まずフェノールとアルデヒドとを反応させてフェノール系樹脂初期縮合物を製造し、次いで該フェノール系樹脂初期縮合物にアルキルレゾルシンを添加し、所望 ならばアルデヒドを添加して反応せしめる方法である。

- [0033] 例えば、上記(a) 一価フェノールおよび/または多価フェノールとアルデヒド類との縮合では、通常一価フェノール1モルに対し、アルデヒド類0. 2~3モル、多価フェノール1モルに対し、アルデヒド類0. 1~0. 8モルと、必要に応じて溶剤、第三成分とを添加し、液温55~100℃で8~20時間加熱反応させる。このときアルデヒド類は、反応開始時に全量加えてもよいし、分割添加または連続滴下してもよい。
- [0034] 上記フェノール系樹脂初期縮合物をスルホメチル化および/またはスルフィメチル化する場合、該初期縮合物に任意の段階でスルホメチル化剤および/またはスルフィメチル化剤を添加して、フェノール系化合物および/または初期縮合物をスルホメチル化および/またはスルフィメチル化する。
スルホメチル化剤および/またはスルフィメチル化剤の添加は、縮合反応前、反応中、反応後のいずれの段階で行ってもよい。
- [0035] スルホメチル化剤および/またはスルフィメチル化剤の総添加量は、フェノール系化合物1モルに対して、通常0. 001~1. 5モルである。0. 001モル以下の場合にはフェノール系樹脂の親水性が充分でなく、1. 5モル以上の場合にはフェノール系樹脂の耐水性が悪くなる。製造される初期縮合物の硬化性、硬化後の樹脂の物性等の性能を良好に保持するためには、0. 01~0. 8モル程度とするのが好ましい。
- [0036] 初期縮合物をスルホメチル化および/またはスルフィメチル化するために添加されるスルホメチル化剤および/またはスルフィメチル化剤は、該初期縮合物のメチロール基および/または該初期縮合物の芳香環と反応して、該初期縮合物にスルホメチル基および/またはスルフィメチル基が導入される。
- [0037] このようにしてスルホメチル化および/またはスルフィメチル化したフェノール系樹脂

の初期縮合物の水溶液は、酸性（pH 1. 0）～アルカリ性の広い範囲で安定であり、酸性、中性およびアルカリ性のいずれの領域でも硬化することが出来る。特に、酸性側で硬化させると、残存メチロール基が減少し、硬化物が分解してホルムアルデヒドを発生するおそれなくなる。またスルホメチル化および／またはスルフィメチル化したフェノール系樹脂を合成樹脂バインダーとして使用すると、スルホメチル化および／またはスルフィメチル化されていないフェノール系樹脂を使用した場合よりも難燃性が大きい繊維シートが出来る。

[0038] 更に本発明では、上記フェノール系樹脂として、所望なれば、尿素、チオ尿素、メラミン、チオメラミン、ジシアンジアミン、グアニジン、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、2, 6 ジアミノー1, 3 -ジアミンのアミノ系樹脂単量体および／または該アミノ系樹脂単量体からなる初期縮合体を添加してフェノール系化合物および／または初期縮合物と共縮合せしめてもよい。

[0039] なお本発明のフェノール系樹脂の初期縮合物（初期共縮合物を含む）に、更に、アルデヒドおよび／またはアルデヒド供与体、あるいはアルキロール化トリアゾン誘導体等の硬化剤を添加混合しても良い。

上記アルデヒドおよび／またはアルデヒド供与体としては、フェノール系樹脂の初期縮合物（初期共縮合物）の製造に使用されるアルデヒドおよび／またはアルデヒド供与体と同様なものが使用され、アルキロール化トリアゾン誘導体は尿素系化合物と、アミン類と、アルデヒドおよび／またはアルデヒド供与体との反応によって得られる。アルキロール化トリアゾン誘導体の製造に使用される上記尿素系化合物として、尿素、チオ尿素、メチル尿素等のアルキル尿素、メチルチオ尿素等のアルキルチオ尿素、フェニル尿素、ナフチル尿素、ハロゲン化フェニル尿素、ニトロ化アルキル尿素等の単独または二種以上の混合物が例示される。特に望ましい尿素系化合物は尿素またはチオ尿素である。またアミン類としてメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン等の脂肪族アミン、ベンジルアミン、フルフリルアミン、エタノールアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンテトラミン等のアミン類のほか更にアンモニアが例示され、これらは単独でまたは二種以上の混合物として使用される。上記アル

スベスト、マイカ、ケイ酸カルシウム、ベントナイト、ホワイトカーボン、カーボンプラック、鉄粉、アルミニウム粉、ガラス粉、石粉、高炉スラグ、フライアッシュ、セメント、ジルコニア粉等の無機充填材；天然ゴムまたはその誘導体；スチレンーブタジエンゴム、アクリロニトリルーブタジエンゴム、クロロプレンゴム、エチレンープロピレンゴム、イソプレンゴム、イソプレンーイソブチレンゴム等の合成ゴム；ポリビニルアルコール、アルギン酸ナトリウム、澱粉、澱粉誘導体、ニカワ、ゼラチン、血粉、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリル酸塩、ポリアクリルアミド等の水溶性高分子や天然ガム類；炭酸カルシウム、タルク、石膏、カーボンプラック、木粉、クルミ粉、ヤシガラ粉、小麦粉、米粉等の充填材；界面活性剤；ステアリン酸、パルミチン酸等の高級脂肪酸、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール等の高級アルコール；ブチリルステアレート、グリセリンモノステアレート等の脂肪酸のエステル類；脂肪酸アミド類；カルナバワックス等の天然ワックス類、合成ワックス類；パラフィン類、パラフィン油、シリコンオイル、シリコン樹脂、フッ素樹脂、ポリビニルアルコール、グリセリン等の離型剤；アゾジカーボンアミド、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、P, P' -オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）、アゾビス-2, 2' -（2-メチルグロピオニトリル）等の有機発泡剤；重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、重炭酸アンモニウム等の無機発泡剤；シラスバルーン、パーライト、ガラスバルーン、発泡ガラス、中空セラミックス等の中空粒体；発泡ポリエチレン、発泡ポリスチレン、発泡ポリプロピレン等のプラスチック発泡体や発泡粒；顔料、染料、酸化防止剤、帯電防止剤、結晶化促進剤、燐系化合物、窒素系化合物、硫黄系化合物、ホウ素系化合物、臭素系化合物、グアニジン系化合物、燐酸塩系化合物、燐酸エステル系化合物、アミノ系樹脂、環式ホスホン酸エステル等の難燃剤、膨張黒鉛、防炎剤、撥水剤、撥油剤、防虫剤、防腐剤、ワックス類、滑剤、老化防止剤、紫外線吸収剤；DBP、DOP、ジシクロヘキシルフタレートのようなフタル酸エステル系可塑剤やその他のトリクレジルホスフェート等の可塑剤等を添加、混合してもよい。

- [0042] 上記繊維シートに合成樹脂バインダーを塗布あるいは含浸するには、通常合成樹脂溶液に該繊維シートを浸漬するか、あるいは合成樹脂溶液を該繊維シートに塗布するか、あるいは合成樹脂溶液を該繊維シートに含浸する。

維シートにスプレーするか、あるいはナイフコーター、ロールコーター、フローコーター等によって塗布する。該繊維シート中の合成樹脂含浸量を調節するには、合成樹脂含浸後、該多孔質材料シートを絞りロールやプレス盤を使用して絞る。該繊維シートは厚みを減少するが、該繊維シートに中空繊維が含まれている場合には剛性が高く、絞った後は厚みが弾性的に復元し、ある程度の厚みが確保される。特に該繊維シートに低融点繊維が含まれている場合には、該繊維をシート化後、加熱して低融点繊維を溶融させ、繊維を該溶融物によって結着しておくことが望ましい。そうすると該繊維シートは強度および剛性が更に向上し、合成樹脂含浸の際の作業性が向上し、また絞り後の厚みの復元も顕著になる。上記したように本発明の繊維に中空繊維を含む場合は、シート化した場合シートは高剛性になり、繊維シート中の合成樹脂バインダーの含有量を、中空繊維を含まない繊維シートの合成樹脂バインダーの含有量よりも少なくすることが出来る。

- [0043] 上記繊維シートに上記合成樹脂を塗布または含浸させた後、該繊維シートは常温または加熱乾燥せしめられる。該合成樹脂が熱硬化性樹脂の場合には、加熱乾燥の際該樹脂をB状態にとどめておくと、長期間にわたって成形性が維持され、かつ低温短時間成形が可能になる。
- [0044] 上記合成樹脂を塗布または含浸した上記繊維シートは、該合成樹脂によって剛性、成形性等を付与されるが、上記目的のためには上記合成樹脂は上記繊維シートに対して5～200質量%、望ましくは10～100質量%、更に望ましくは20～70質量%の割合で塗布または含浸させることが望ましい。樹脂含浸量が5質量%を下回ると該繊維シートの剛性や成形性が向上せず、また200質量%を上回ると通気性が阻害されて吸音性が低下する。
- [0045] [難燃性繊維シート] 上記繊維シートに上記難燃剤カプセルを付着させるには、上記繊維に上記難燃剤カプセルを混合した上でシート化する方法、上記繊維シートに合成樹脂バインダーを塗布または含浸する場合には、該合成樹脂バインダーに混合する方法、上記繊維シートの表面に上記難燃剤カプセルを水に分散した水分散液をスプレー等によって塗布する方法等がある。該水分

散液に水溶性樹脂を添加溶解させておくと、該難燃剤カプセルの繊維シートに対する付着力を高めることが出来る。また上記繊維シートに合成樹脂溶液を塗布または含浸させる場合には、該繊維シートに塗布または含浸させた合成樹脂溶液が未乾燥の状態では難燃剤カプセル水分散液を塗布すれば、該合成樹脂によって該難燃剤カプセルを該繊維シートに強固に付着させることが出来る。更に該合成樹脂溶液が水溶液の場合には、水溶性樹脂を添加溶解させておくと、該難燃剤カプセルの該繊維シートに対する付着力を更に高めることが出来る。

[0046]

[0047] 上記難燃剤カプセルの水分散液や上記合成樹脂水溶液に添加する水溶性樹脂としては、例えばポリアクリル酸ソーダ、ポリアクリル酸エステル部分鹼化物、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ハイドロキシエチルセルロース等が例示されるが、更にアクリル酸エステルおよび／またはメタクリル酸エステルと、アクリル酸および／またはメタクリル酸との共重合体あるいは該共重合体の微架橋物等のアルカリ可溶性樹脂が使用されてもよい。上記共重合体や微架橋共重合体は通常エマルジョンとして提供される。上記難燃剤カプセルは通常上記、繊維、合成樹脂発泡体等の多孔質材料に対して5～80質量％付着せしめられる。

[0048] 本発明の繊維シートは、平板状あるいは

は所定形状に成形されるが、通常成形にはホットプレス成形が適用され、上記繊維シートに熱膨張性粒体が含有されている場合には、該熱膨張性粒体の加熱膨張は上記プレス成形時に該繊維シートの厚みを規制しつつ行われる。該繊維シートを厚みを規制しつつ含有する該熱膨張性粒体の膨張温度以上に加熱すると、該熱膨張性粒体が膨張する。該繊維シートの場合、厚みを規制されているから、該粒体の膨張によって周りの繊維は圧縮され、繊維部分の密度は高くなって剛性が向上する。しかし繊維シート全体としては、空隙率は変わらず、したがって重量も変わらない。本発明の繊維シートはホットプレスにより平板状に成形した後、熱圧プレスにより所定形状に成形されてもよく、また低融点繊維や熱可塑性樹脂バインダーが含まれている場合には、加熱して該低融点繊維や熱可塑性樹脂バインダーを軟化させてからコールドプレスによって所定形状に成形してもよい。本発明の繊維シートは、複数枚重ねて使用してもよい。本発明の繊維シートは、例えば、自動車の天井材、ダッシュサイレンサ、フードサイレンサ、エンジンアンダーカバーサイレンサ、シリンダーヘッドカバーサイレンサ、ダッシュアウターサイレンサ、ダッシュサイレンサ、フェンダーライナサイレンサ、カウルサイドサイレンサ、天井材、フロアマット、ダッシュボード、ドアトリウム等の自動車用難燃性吸音材料あるいはその基材、あるいは該基材に積層する補強材、表層材、あるいは吸音材、断熱材、建築材料等として有用である。

- [0049] 本発明の繊維シートから得られる成形物の通気抵抗は、 $0.1 \sim 100 \text{ kPa} \cdot \text{s} / \text{m}$ であることが望ましい。ここで通気抵抗 R ($\text{Pa} \cdot \text{s} / \text{m}$)とは通気性材料の通気の程度を表す尺度である。この通気抵抗 R の測定は定常流差圧測定方式により行われる。図1に示すように、シリンダー状の通気路 W 内に試験片 T を配置し、一定の通気量 V (図中矢印の向き)の状態を図中矢印の始点側の通気路 W 内の圧力 P_1 と、図中矢印の終点 P_2 の圧力差を測定し、次式より通気抵抗 R を求めることが出来る。

$$R = \Delta P / V$$

ここで、 $\Delta P (= P_1 - P_2)$: 圧力差 (Pa)、 V : 単位面積当りの通気量 ($\text{m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{s}$) である。なお通気抵抗 R ($\text{Pa} \cdot \text{s} / \text{m}$)は通気度 C ($\text{m} / \text{Pa} \cdot \text{s}$)と $C = 1 / R$ の関係にある。通気抵抗は、例えば、通気性試験機 (製品名: KES-F8-AP1、カトーテック株式会社製、定常流差圧測定方式) によって測定することが出来る。通気抵抗が

0. $1 \sim 100 \text{ kPa} \cdot \text{s} / \text{m}$ の範囲にある成形物は吸音性に優れる。

- [0050] また該繊維シートを表皮材、裏面材、芯材等の他の部材と積層してもよい。本発明の繊維シートの片面または両面に、熱可塑性プラスチックフィルムを介して他の繊維シート等の多孔質材料シートを積層して積層物としても良い。該熱可塑性プラスチックフィルムは、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体等のポリオレフィン系樹脂（ポリオレフィン系樹脂の変性物を含む）、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン、ポリアステル、ポリアステル共重合体、ポリアミド、ポリアミド共重合体等の1種または2種以上の混合物からなるフィルムである。上記積層物は、例えば、Tダイより押し出された熱可塑性プラスチックフィルムを難燃性繊維シートにラミネートし、更にその繊維シートに他の繊維シートを積層して熱圧プレス成形することによって得られる。
- [0051] 上記熱可塑性プラスチックフィルムは予め多孔を設けたフィルムであってもよいし、該フィルムを難燃性繊維シートにラミネートしてからニードル等によって多孔を設けても良いが、繊維シートに例えば、Tダイより押出された加熱軟化状態の熱可塑性プラスチックフィルムをラミネートし、プレス成形すると該フィルムに微細な多孔が形成される。該多孔は、繊維シート表面の毛羽によって形成されるものである。この方法ではフィルムを多孔にする工程を必要としないし、また微細な多孔は製品の吸音性にとって良い影響を及ぼす。このように熱可塑性プラスチックフィルムに微細な多孔を設けるにはフィルムの厚みを $200 \mu\text{m}$ 以下にすることが望ましい。しかしフィルムの厚みが $10 \mu\text{m}$ 未満であると積層物の層間接着力が小さくなる。
- [0052] 更に積層物の通気性を確保するためには、該繊維シートと他の多孔質材料シートとをポリエチレン粉末、ポリアミド粉末、エチレン-酢酸ビニル共重合体粉末、フェノール樹脂粉末等のホットメルト接着剤粉末によって接着してもよい。この場合には一方の多孔質材料シートに該ホットメルト接着剤粉末を散布し、該ホットメルト接着剤粉末散布層を加熱軟化せしめて他の多孔質材料シートを圧着するが、通気性を確保するには、該ホットメルト接着剤粉末の散布量を $100 \text{ g} / \text{m}^2$ 以下とする。しかし散

布量が 1 g/m^2 未満の場合には積層物の層間接着力が小さくなる。

上記積層物を所定形状に成形して得られる積層物の通気抵抗は $0.1 \sim 100 \text{ kPa} \cdot \text{s/m}$ であることが望ましい。通気抵抗が $0.1 \sim 100 \text{ kPa} \cdot \text{s/m}$ の範囲にある成形物は吸音性に優れる。

[0053] 以下、本発明を実施例によって説明する。なお本発明は以下に示される実施例のみに限定されるものではない。

日本国特許庁 26. 9. 2005

[0065]

[0066]

[0067]

[0068]

実施例 1

- [0069] ポリエステル繊維からなるスパンボンド法による目付量 40 g/m^2 の不織布に、スルホメチル化フェノールーアルキルレゾルシンーホルムアルデヒド初期縮合物（50質量%固形分）70質量部とポリ燐酸アンモニウムをメラミン樹脂で被覆した難燃剤カプセル（50質量%水分散液、粒径 $15 \sim 20 \mu\text{m}$ ）30質量部を添加混合した含浸液を、該不

織布に固形分として目付量の50質量%の塗布量になるように含浸せしめ、130～140℃で5分間乾燥させ、該スルホメチル化フェノールーアルキルレゾルシンーホルムアルデヒド初期縮合物をプレキュアさせると同時に、該難燃剤カプセルを該不織布に結着させた難燃性不織布繊維シートを得た。得られた該不織布繊維シートを表皮材とし、基材としてフェノール樹脂が目付量の15質量%塗布されている目付量500g/m²のガラスウール原綿を用い、該表皮材と基材との間に厚さ10、50、100、200μmのポリエチレンフィルムを介して重合し、200℃で45秒間熱圧プレス成形し、厚さ10mmの成形物を得た。

[0070] [比較例1] 実施例1において、スルホメチル化フェノールーアルキルレゾルシンーホルムアルデヒド初期縮合物をフェノールーアルキルレゾルシンーホルムアルデヒド初期縮合物とした他は実施例1と同様にして厚さ10mmの成形物を得た。

[0071] [比較例2] 実施例1において、ポリエチレンフィルムの厚さを5、220μmとした他は実施例1と同様にして厚さ10mmの成形物を得た。

[0072] 上記実施例1、比較例1および比較例2で得られた成形物の難燃性、吸音率通気抵抗、接着力を測定した結果を表1に示す。

[0073] [表1]

	フィルムの厚さ (μm)	難燃性 UL94	吸音率 (%) (周波数Hz)			通気抵抗 (kPa・s/m)	接着力 (N・cm/25mm)
			500	1000	6000		
実施例 1	10	V-0	30	70	40	0.23	0.12
	50	V-0	40	97	60	7.8	0.18
	100	V-0	40	95	65	20.9	0.20
	200	V-0	35	75	45	95.3	0.30
比較例 1	10	V-1	32	70	40	0.21	0.12
	50	V-1	40	95	60	0.75	0.19
	100	V-1	45	90	65	21.0	0.21
	200	V-0	35	78	45	95.1	0.32
比較例 2	5	V-0	15	60	30	0.008	0.08
	220	V-0	10	60	20	127.0	0.30

- [0074] 表 1 から、比較例 2 において、フィルムの厚さが $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満の場合は層間接着力が低下し、吸音率も低下する。また $200\text{ }\mu\text{m}$ を越える場合にはプレス成形時に微細な多孔が形成されにくくなり、通気抵抗が高くなって吸音率が低下する。また合成樹脂バインダーとしてスルホメチルまたはスルフィメチル化された樹脂の方がスルホメチルまたはスルフィメチル化しない樹脂を使用した比較例 1 よりも難燃性が向上する。

実施例 2

- [0075] ポリエステル繊維（繊維度：6 d t e x、繊維長：25 mm）60 質量%と低融点ポリエステル繊維（繊維度：12 d t e x、繊維長：35 mm）15 質量%およびケナフ繊維（繊維径 0.1 ~ 0.3 mm、繊維長：35 mm）25 質量%からなる繊維ウェブを使用し、ニードルパンチング法によりシート化繊維（目付量：600 g/m²、厚さ：10 mm）を製造した。スルフィメチル化フェノールーレゾルシンーホルムアルデヒド初期縮合物（50 質量%固形分）80 質量部にポリリン酸アンモニウムをメラミン樹脂で被覆した難燃剤カプセル（粒径：10 ~ 15 μm ）20 質量部を添加混合し含浸液を得た。この含浸液を用いシート化繊維に固形分として目付量の 50 質量%の塗布量になるように含浸せしめ、100 ~ 130℃で5分間乾燥して該シート化繊維をプレキユアし難燃性繊維シートを得た。プレキユア後の該繊維シートを210℃で45秒間熱圧プレス成形し、厚さ8 mmの成形物を得た。
- [0076] [比較例 3] 実施例 2 において、スルフィメチル化フェノールーアルキルレゾルシンーホルムアルデヒド初期縮合物をフェノールーアルキルレゾルシンーホルムアルデヒド初期縮合物とした他は実施例 2 と同様にして厚さ8 mmの成形物を得た。
- [0077] [比較例 4] 実施例 2 において、難燃剤カプセルを、ポリリン酸アンモニウムとした他は実施例 2 と同様にして厚さ8 mmの成形物を得た。
- [0078] 上記実施例 2、比較例 3 および比較例 4 で得られた成形物の難燃性、水/熱サイクル難燃性、吸音率、通気抵抗を測定した結果を表 2 に示す。
- [0079] [表 2]

	難燃性 UL94	水/熱サイクル後の難 燃性 UL94	吸音率 (%) (周波数 HZ)			通気抵抗 (kPa·s/m)
			500	1000	6000	
実施例 2	V-0	V-0	20	64	95	3.9
比較例 3	V-1	V-1	25	65	95	3.8
比較例 4	V-0	燃焼	20	60	80	3.0

[0080] 表 2 から、難燃剤をカプセル化していない比較例 4 は耐水性の良好な樹脂で被覆されている難燃剤カプセルを用いた実施例 2 および比較例 3 に比して水／熱サイクル後の難燃性が大巾に低下する。

[0081] 上記実施例、比較例および以下の実施例で得られた成形物の試験方法は下記の通りである。(1) 難燃性 UL 94 : UL 94 規格に準じて試験を行った。(2) 外観 成形物の外観を目視にて観察した。(3) 水／熱サイクル難燃性 成形物を $40 \pm 2^\circ\text{C}$ の水中に 1 時間浸漬させ、次に $100 \pm 2^\circ\text{C}$ で 3 時間乾燥のサイクルを 10 回行なった後、室温で 8 時間放置させたものを UL 94 規格に準じて試験を行った。(4) 吸音率 J I S A 1405 「管内法による建築材料の垂直入射吸音率測定法」に準じて垂直入射吸音率を測定した。(5) 通気抵抗 通気性試験機 (製品名: K E S - F 8 - A P 1、カトーテック株式会社製、定常流差圧測定方法) により測定した。(6) 接着力 成形物の表皮材と基材との接着力を J I S K 6854-2 に準じ、引張速度 100 mm/min. 、試料巾 25 mm で 180° 度剥離試験を行なった。

[0082]

実施例 3

[0083] ポリエステル繊維からなるスパンボンド法による目付量 40 g/m^2 の不織布に、スルホメチル化フェノールーアルキルレゾルシンーホルムアルデヒド初期縮合物（60質量%固形分）40質量部にフッ素系撥水撥油剤（40質量%固形分）3質量部、カーボンブラック分散液（30質量%固形分）1質量部、更に燐・窒素含有難燃剤（40質量%固形分）2質量部および水54質量部を添加混合し含浸液を得た。この含浸液を該不織布に固形分として目付量の50質量%の塗布量になるように含浸せしめた後、該含浸液が塗布された不織布の片面に、難燃剤カプセルとして「エクソリットAP462」（商品名：クラリアントジャパン株式会社製）20質量部を水80質量部に添加混合した分散液を、該不織布に固形分として目付量の30質量%の塗布量になるようにスプレー塗布し、 $120 \sim 140^\circ\text{C}$ で3分間乾燥させ、該不織布をプレキュアして難燃性不織布シートを得た。得られた該不織布シートを表皮材とし、基材としてフェノール樹脂が目付量の15質量%塗布されている目付量 600 g/m^2 のガラスウール原綿を用い、該不織布シートの該難燃剤カプセルが塗布されている面が基材に重なるように重合して、 210°C で50秒間所定形状に熱圧プレス成形した。この積層成形物の難燃性はUL94規格の5VAであり、通気抵抗は $7.9 \text{ kPa} \cdot \text{s/m}$ であり、吸音性および耐水、耐候性にも優れ、自動車のフードサイレンサ、ダッシュアウトサイレンサ、エンジンアンダーカバーサイレンサ、シリンダーヘッドカバーサイレンサとして有用である。

[0084]

日本国特許庁 26.9.2005

[0085]

実施例 4

[0086] ポリエステル繊維（繊維度：0.5 d t e x、繊維長：65 mm）60質量%と低融点ポリエステル繊維（繊維度：16 d t e x、繊維長：40 mm）25質量%と麻繊維（繊維径：0.02～0.2 mm、繊維長：40 mm）10質量%および竹繊維（繊維径：0.1～0.2 mm、繊維長：10～30 mm）5質量%からなる繊維ウェブを加熱させながら該低融点ポリエステル繊維を結着材として目付量500 g/m²、厚さ20 mmのシート化繊維を製造した。スルフ

イメチル化フェノールー5メチルレゾルシンーホルムアルデヒド初期縮合物(45質量%固形分)65質量部に難燃剤カプセルとして「TERRAJU C-70」(商品名:BU DENHEIM IBERICA社製)30質量部およびパラフィンワックスエマルジョン(50質量%固形分)5質量部を添加混合し含浸液を得た。この含浸液を用い該シート化繊維に固形分として目付量の50質量%になるよう含浸せしめ、100~120℃で7分間乾燥して該シート化繊維をブレキュアして難燃性繊維シートを得た。この難燃性繊維シートを200℃で40秒間熱圧し所定形状に成形した。この成形物の難燃性はUL94規格のV-0であり、通気抵抗は4.8kPa・s/mであり、吸音性や耐候性、剛性に優れ建築や家電の難燃性吸音材として有用である。

[0087]

実施例5

[0088] ポリエステル繊維(繊度:12d tex、繊維長:35mm)50質量%と、低融点ポリエステル繊維(軟化点:110℃、繊度:18d tex、繊維長:30mm)15質量%、ポリ乳酸繊維(繊度:15d tex、繊維長:40mm)35質量%からなる繊維ウェブをニードルパンチング法によってシート化(目付量60g/m²)し、その片面にポリエチレンを25μmの膜厚でラミネート加工させたシート化繊維を得た。スルホメチル化フェノールーアルキルレゾルシンーホルムアルデヒド初期縮合物(50質量%固形分)78質量部に難燃剤として

トリアジン処理メラミン樹脂被覆ポリ燐酸アンモニウム(粒径: $15 \sim 20 \mu\text{m}$) 20質量部、およびカーボンブラック分散液(30質量%固形分) 2質量部を添加混合し含浸液を得た。この含浸液を該シート化繊維に固形分として目付量の40質量%の塗布量になるように含浸せしめ、 $140 \sim 150^\circ\text{C}$ で5分間乾燥させ該シート化繊維をプレキュアして難燃性繊維シートを得た。得られた該繊維シートを表皮材とし、実施例4で用いたプレキュアされた難燃性繊維シートを基材とし、該表皮材のポリエチレンラミネート面が基材面と重なるように重合し、 200°C で50秒間熱圧して所定形状に成形した。この成形物の難燃性はUL 94規格のV-0で、通気抵抗は $60 \text{ kPa} \cdot \text{s} / \text{m}$ であり、自動車のダッシュサイレンサやフロアマットとして有用である。

実施例6

[0089] ポリエステル繊維(繊維度: 12 d t e x 、繊維長: 60 mm) 50質量%とアラミド繊維(繊維度: 8 d t e x 、繊維長: 50 mm) 30質量%と低融点ポリアミド繊維(軟化点: 120°C 、繊維度: 10 d t e x 、繊維長: 45 mm) 10質量%とおよびケナフ繊維(繊維径 $0.1 \sim 0.3 \text{ mm}$ 、繊維長: 50 mm) 10質量%からなる繊維ウェブを使用し、該低融点ポリアミド繊維の融点以上に加熱し、該低融点ポリアミド繊維を結着材として厚さ 30 mm 、目付量 $600 \text{ g} / \text{m}^2$ のシート化繊維を製造した。スルホメチル化フェノールアルキルレゾルシンホルムアルデヒド初期縮合物(40質量%固形分) 70質量部、熱膨張性粒体として「マツモトマイクロスフェアF-100」(商品名: 松本油脂製薬株式会社製) 5質量部、および難燃剤カプセルとして「TERRAJU C-70」(商品名: BUDENHEIM IBERICA社製) 20質量部および膨張黒鉛(膨張開始温度: 300°C 、膨張率: 150倍、粒径: $45 \mu\text{m}$) 5質量部を添加混合し含浸液を得た。この含浸液を該シート化繊維に固形分として目付量の40質量%の塗布量になるよう含浸せしめ、 $120 \sim 130^\circ\text{C}$ で5分間乾燥して該シート化繊維をB状態までプレキュアして難燃性繊維シートを得た。得られた該繊維シートを室温にて10、30、60、180日間放置させた後、 200°C で60秒間熱圧して所定形状に成形したところ。成形不良等の異状等がなく、所定形状に成形出来た。この成形物の難燃性はUL 94規格のV-0で、通気抵抗は $10.3 \text{ kPa} \cdot \text{s} / \text{m}$ であり、吸音性、耐候性、剛性に優れ自動車や建材、家電等の難燃性吸音材として有用である。

実施例 7

- [0090] ポリエチレンが $20\ \mu\text{m}$ の厚さでラミネートされたポリエステル繊維からなるスパンボンド法による目付量 $40\ \text{g}/\text{m}^2$ の不織布に、スルホメチル化フェノールアルキルレゾルシン-ホルムアルデヒド初期縮合物（ 50 質量% 固形分） 86 質量部にフッ素系撥水撥油剤（ 40 質量% 固形分） 3 質量部、カーボンブラック分散液（ 30 質量% 固形分） 3 質量部、ワックス系内部離型剤 2 質量部および難燃剤として環式リン酸エステル 6 質量部を添加混合して含浸液を得た。この含浸液を該不織布に固形分として目付量の 30 質量% の塗布量になるように含浸せしめた後、ホットメルト接着剤としてヘキサメチレンテトラミンが添加されたノボラック型フェノール樹脂粉末（粒径： $50\ \mu\text{m}$ 、軟化点： $115\sim 120^\circ\text{C}$ ） 10 質量部に難燃剤カプセルとして「ノンネン R-948-5」（商品名：丸菱油化工業株式会社製） 20 質量部、他の難燃剤として環式リン酸エステル 3 質量部、カーボンブラック分散液（ 30 質量% 固形分） 3 質量部、および水 64 質量部を添加混合した溶液を、該不織布のポリエチレンのラミネートされた面に $100\ \text{g}/\text{m}^2$ の塗布量でスプレー塗布した後 $130\sim 140^\circ\text{C}$ で 4 分間乾燥させ、該スルホメチル化フェノールアルキルレゾルシン-ホルムアルデヒド初期縮合物を B 状態にプレキュアさせた難燃性不織布シートを得た。得られた該不織布シートを表皮材とし、基材としてフェノール樹脂が目付量の 20 質量% 塗布されている目付量 $600\ \text{g}/\text{m}^2$ のガラスウール原綿を用い、該表皮材のポリエチレンラミネート面が基材面となるように重合し、 200°C で 60 秒間熱圧プレス成形し所定形状に成形した。この成形物は熱硬化性ホットメルト接着剤がプレス時に硬化することにより表皮材と基材との熱時による接着性が充分良好であり、加熱プレス成形時の脱着が複雑な形状であっても非常に容易であった。不織布シートの放置安定性も良好で、該成形物の難燃性は UL 94 規格の V-0 で、通気抵抗は $30.5\ \text{kPa}\cdot\text{s}/\text{m}$ であり、吸音性も優れ、自動車のフードサイレンサ、ダッシュアウトサイレンサ、ダッシュサイレンサ、シリンダーヘッドカバーサイレンサ、エンジンアンダーカバーサイレンサとして有用である。

実施例 8

- [0091] 実施例 7 で用いた難燃性不織布シート表皮材を実施例 6 で用いた難燃性繊維シートを基材として重合し、 200°C で 60 秒間熱圧プレス成形し所定形状に成形したところ、実

施例 7 と同様に、加熱プレス時の型からの脱着も容易で、該成形物の難燃性は UL 94 規格の V-0 で、通気抵抗は $40.6 \text{ kPa} \cdot \text{s/m}$ であり、また表皮材、基材とも室温放置 6 ヶ月後でも成形が出来、吸音性良好で自動車や建材、家電等の難燃性吸音材として有用である。

実施例 9

- [0092] ポリエステル繊維（繊維度：11 d t e x、繊維長：50 mm）70 質量%と低融点ポリエステル繊維（繊維度：15 d t e x、繊維長：45 mm）30 質量%からなる繊維ウェブを使用し、ニードルパンチング法によってシート化繊維（目付量： 100 g/m^2 ）を製造した。スルホメチル化フェノールアルキルレゾルシン-ホルムアルデヒド初期縮合物（50 質量%固形分）40 質量部、フッ素系撥水撥油剤（40 質量%固形分）3 質量部、カーボンプラック分散液（50 質量%固形分）2 質量部、および難燃剤として環式燐酸エステル 10 質量部、離型剤としてワックスエマルジョン（50 質量%固形分）3 質量部、水 42 質量部に添加混合した含浸剤を得た。該含浸剤を該シート化繊維に固形分として目付量の 20 質量%の塗布量になるように含浸せしめた後、更に難燃剤カプセルとして「TERRAJU C-70」（商品名：BUDENHEIM IBERICA 社製）20 質量部、ホットメルト接着剤としてポリアミドからなる粉体（融点： 130°C 、粒径： $10 \sim 30 \mu\text{m}$ ）10 質量部、カーボンプラック分散液（50 質量%固形分）2 質量部、水 68 質量部を添加混合した溶液を、該含浸剤が含浸されたシート化繊維の片面に固形分として目付量の 30 質量%になるようスプレー塗布し、 $130 \sim 140^\circ\text{C}$ で 5 分間乾燥して該シート化繊維を B 状態までプレキュアして難燃性繊維シートを得た。得られた該繊維シートを表皮材とし、基材としてフェノール樹脂が目付量の 15 質量%の塗布されている目付量 600 g/m^2 のガラスウール原綿を用い、該表皮材のスプレー塗布面が基材面と重なるように重合し、 200°C で 50 秒間熱圧プレス成形し所定形状に成形した。この成形物の難燃性は UL 94 規格の 5 V A で、通気抵抗は $9.6 \text{ kPa} \cdot \text{s/m}$ であり、吸音性および耐水、耐候性にも優れ、自動車のフードサイレンサ、ダッシュアウタサイレンサ、ダッシュサイレンサ、カウルサイドサイレンサとして有用である。

実施例 10

- [0093] 実施例 9 で用いた表皮材を実施例 6 で用いた難燃性繊維シートを基材として重合

し、200℃で50秒間熱圧プレス成形し所定形状に成形した。この成形物の難燃性はUL 94規格の5VBで、通気抵抗は10.3 kPa・s/mであり、吸音性および耐水、耐候性にも優れ、自動車のフードサイレンサ、ダッシュアウタサイレンサ、ダッシュサイレンサ、カウルサイドサイレンサとして有用である。

実施例 1 1

[0094] 厚さ20mm、300g/m²のエステル系発泡ウレタンフォームに、スルホメチル化フェノールーアルキルレゾルシンーホルムアルデヒド初期縮合物（45質量%固形分）50質量部にフッ素系撥水撥油剤（40質量%固形分）3質量部、カーボンブラック分散液（30質量%固形分）2質量部、難燃剤カプセル（商品名：TERRAJU C-70、BUDENHEIM IBERICA社製）20質量部他の難燃剤として環式リン酸エステル5質量部、水20質量部からなる含浸剤を、該発泡ウレタンフォームに固形分として全質量の30質量%になるように含浸せしめた後、130～140℃で5分間乾燥してB状態までプレキュアして難燃性合成樹脂発泡体シートを得た。得られた該難燃性合成樹脂発泡体シートを210℃で60秒間熱圧プレス成形し、厚さ8ミリの成形物を得た。

[0095] [比較例 5] 実施例 1 1において、難燃剤カプセルを、ポリリン酸アンモニウムとしたこと以外は同様にして厚さ8mmの成形物を得た。上記実施例 1 1、比較例 5 で得られた成形物の難燃性、水/熱サイクル難燃性、吸音率、通気抵抗を測定した。結果は表 3 に示した。

[0096] [表 3]

	難燃性 UL94	水/熱サイクル後の 難燃性 UL94	吸音率 (%) (周波数 HZ)			通気抵抗 (kPa・s/m)
			500	1000	6000	
実施例 11	V-0	V-0	25	75	98	2.8
比較例 5	V-1	燃焼	28	75	98	2.8

[0097] 表 3 に示された結果より、カプセル化されていない難燃剤を使用した比較例 5 は、耐水性の良好な樹脂で被覆された難燃剤カプセルを用いた実施例 1 1 と比較して、水/熱サイクルの難燃性が大幅に低下することが確かめられた。

実施例 1 2

- [0098] 実施例 4 で得られた B 状態の難燃性繊維シートを基材とし、さらに上記実施例 3 で得られた難燃性不織布シートを表皮材とし、該基材と表皮材を重合し、200℃で60秒間、ホットプレスして所定形状に成形した。この成形物の難燃性は、UL94規格でV-0、通気抵抗は2.3kPa・s/mであった。該成形物は、吸音性および耐水性にも優れ、自動車のフードサイレンサやダッシュサイレンサ、天井材として有用である。

実施例 1 3

- [0099] ポリエステル繊維からなるスパンボンド法による目付量40g/m²の不織布に、スルホメチル化フェノールーアルキルレゾルシンーホルムアルデヒド初期縮合物（50質量%固形分）45質量部にカーボンブラック分散液（30質量%固形分）1質量部、フッ素系撥水撥油剤（40質量%固形分）3質量部および水51質量部を添加混合した含浸液を用い、該不織布に固形分として目付量の15質量%の塗布量になるように含浸せしめた後、該不織布裏面にポリビニルアルコール（5質量%固形分水溶液、鹼化度：99mol%）70質量部、ポリアミドからなるホットメルト粉末接着剤（粒径：20μm、融点：150℃）5質量部、難燃剤カプセル（商品名：TERRAJUC-70、BUDENHEIM IBERICA社製）25質量部を添加混合した水溶液を該不織布の片面に固形分として不織布目付量の20質量%の塗布量になるようにスプレー塗布し、150℃で5分間乾燥して、難燃性繊維シートを得た。さらに基材として、厚さ15mm、重量200g/m²のエーテル系発泡ポリウレタンフォーム（合成樹脂発泡体シート）に、スルホメチル化フェノールーアルキルレゾルシンーホルムアルデヒド初期縮合物（50質量%固形分）45質量部にカーボンブラック分散液（30質量%固形分）1質量部、フッ素系撥水撥油剤（40質量%固形分）3質量部および水51質量部を添加混合した含浸液を用い、該発泡ウレタンフォームに固形分として全質量の10質量%の塗布量になるように含浸せしめた後、ポリビニルアルコール（5質量%固形分水溶液、鹼化度：99mol%）50質量部、アクリルエマルジョン（50質量%固形分）20質量部、ポリアミドからなるホットメルト粉末接着剤（粒径：20μm、融点：150℃）5質量部、膨張黒鉛（膨張開始温度：300℃、膨張率：

150倍、粒径：40 μ m) 5質量部、難燃剤カプセル（商品名：TERRAJUC-70、BUDENHEIM IBERICA社製）20質量部を添加混合した水溶液を該発泡ポリウレタンフォームの両面に、固形分として重量の30質量%（片面：15質量%）の塗布量になるようにスプレー塗布し、150℃で8分乾燥させて、難燃性発泡ポリウレタンフォーム（難燃性合成樹脂発泡体シート）からなる基材を得た。該基材の両面に、上記難燃性繊維シートの裏面を重ね合わせ、200℃で60秒間ホットプレスして所定形状に成形して成形物を得た。該成形物の難燃性は、UL94規格でV-0、通気抵抗は4.1kPa \cdot s/mであった。該成形物は、吸音性および耐水性にも優れ、自動車のフードサイレンサやダッシュサイレンサ、エンジンアンダーカバーサイレンサ、天井材として有用である。

産業上の利用可能性

[00100] 本発明の繊維シートは高い難燃性を有し、かつ吸音性も良好であるから、例えば自動車や建築物等の難燃性吸音材料等に極めて有用である。

請求の範囲

- [1] (補正後) スルホメチル化および／またはスルフィメチル化されているフェノール系樹脂を繊維に対して5～200質量％添加されている繊維シートに難燃剤を合成樹脂被膜で被覆した難燃剤カプセルを付着せしめたことを特徴とする難燃性繊維シート。
- [2] (補正後) 該難燃剤カプセルは繊維に対して5～80質量％添加されている請求項1に記載の難燃性繊維シート。
- [3] (補正後) 該難燃剤は水溶性であり、該合成樹脂被膜は水不溶性である請求項1または請求項2に記載の難燃性繊維シート。
- [4] (削除)
- [5] (補正後) 該繊維は中空繊維であるかまたは中空繊維が混合されている請求項1～請求項3に記載の難燃性繊維シート。
- [6] (補正後) 該繊維には融点180℃以下の低融点繊維が混合されている請求項1～請求項5に記載の難燃性繊維シート。
- [7] (削除)
- [8] (削除)
- [9] (削除)
- [10] (削除)
- [11] (削除)
- [12] (削除)
- [13] (削除)
- [14] (削除)

- [15] (削 除)
- [16] (補正後) 請求項 1 ～請求項 6 に記載の難燃性繊維シートを所定形状に成形したことを特徴とする成形物。
- [17] 通気抵抗が $0.1 \sim 100 \text{ kPa} \cdot \text{s} / \text{m}$ である請求項 16 に記載の成形物。
- [18] (補正後) 請求項 1 ～請求項 6 に記載の難燃性繊維シートの片面または両面に多孔質材料シートを積層したことを特徴とする積層物。
- [19] (補正後) 請求項 1 ～請求項 5 に記載の難燃性繊維シートの片面または両面に厚さ $10 \sim 200 \mu\text{m}$ の熱可塑性プラスチックフィルムを介して多孔質材料シートを積層した請求項 18 に記載の積層物。
- [20] (補正後) 請求項 1 ～請求項 5 に記載の難燃性繊維シートの片面または両面にホットメルト接着剤粉末を $1 \sim 100 \text{ g} / \text{m}^2$ の割合で散布し、該ホットメルト接着剤粉末散布層を介して多孔質材料シートを積層した請求項 19 に記載の積層物。
- [21] (補正後) 請求項 18 ～請求項 19 に記載の積層物を所定形状に成形したことを特徴とする成形物。
- [22] 通気抵抗が $0.1 \sim 100 \text{ kPa} \cdot \text{s} / \text{m}$ である請求項 21 に記載の成形物。
- [23] 請求項 16、請求項 17、請求項 21 および請求項 22 のいずれかに記載の成形物からなることを特徴とする自動車用難燃性吸音材料。